

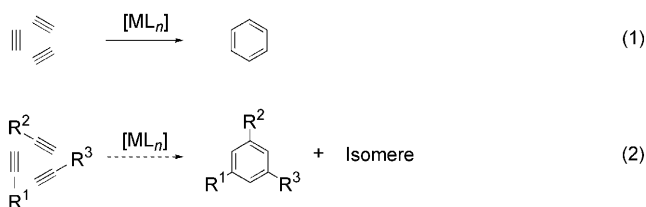
Über Reppe hinaus: Aufbau substituierter Arene durch [2+2+2]-Cycloaddition von Alkinen

Brandon R. Galan und Tomislav Rovis*

Arene · Cycloadditionen · Homogene Katalyse · Mehrkomponenten-Reaktionen

Durch Übergangsmetall-katalysierte Cycloaddition lassen sich hochfunktionalisierte Molekülgerüste rasch in nur einem einzigen Reaktionsschritt aufbauen. Die [2+2+2]-Cycloaddition hat sich als effiziente Methode für die Synthese substituierter Arene erwiesen,^[1] und in der Literatur ist bereits eine ganze Reihe entsprechender Verfahren zu finden, die verschiedene Übergangsmetalle als Katalysatoren nutzen. Jüngere Arbeiten konzentrieren sich zumeist auf intermolekulare Ansätze zur Ringsynthese, die eine Steuerung des Substitutionsmusters des Produkts ermöglichen.^[1] Zweck dieses Highlights ist eine Vorstellung der aktuellsten Arbeiten zur Arensynthese, in denen versucht wird, das Problem der mangelnden Chemoselektivität bei der intermolekularen [2+2+2]-Cycloaddition zu lösen.

Eine nahezu ideale Methode zum Aufbau von Benzolringen ist die Dreikomponentenkupplung von Alkinen. 1948 entdeckten Reppe und Schneckendiek, dass Übergangsmetalle die Cycloaddition von Alkinen zu substituierten Benzolen katalysieren [Gl. (1) in Schema 1].^[2] Dank dieser Ent-

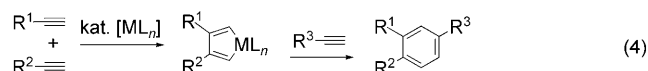
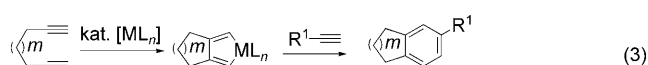


Schema 1. Ein Ansatz zur Benzolsynthese.

deckung waren die Möglichkeiten zur Arenderivatisierung nunmehr nicht länger auf die Friedel-Crafts-Reaktion begrenzt.^[1b] Allerdings war diese metallkatalysierte Arensynthese auf die Trimerisierung von Alkinen beschränkt; Versuche zur Cycloaddition von zwei oder drei verschiedenen Alkinen führten zu komplexen Mischungen [Gl. (2) in Schema 1].^[1d,2]

Der Aufbau substituierter Benzole ist problematisch, weil die Chemoselektivität während der Bildung des Metallacyclus im ersten Schritt und später während der regioselektiven

Insertion des dritten Alkins nur schwer zu steuern ist.^[1c,3] Die gängigste Strategie zur Lösung dieses Problems ist die Verknüpfung zweier der Alkinenkomponenten über eine Brücke [Gl. (3) in Schema 2]. Die Bildung des Metallacyclus kann



Schema 2. Beispiele von intra- und intermolekularen metallkatalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen.

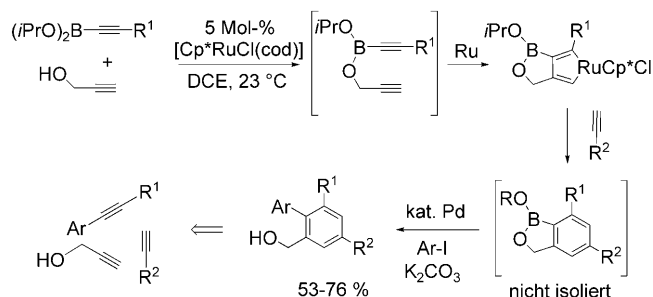
dann durch die geometrischen und entropischen Einschränkungen gesteuert werden, die durch die Brückeneinheit auferlegt werden. Dieser teilweise intermolekulare Ansatz ist gut geeignet zum Aufbau polycyclischer Gerüste aus einfachen, ungesättigten Vorstufen. Vollhardt et al. gelang die Cyclotrimerisierung von α,ω -Diinen mit $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) zu verschiedenen benzoiden Systemen.^[4] In der Folge wurden Cobalt-katalysierte Cycloadditionen zu einem vielseitigen Hilfsmittel für die Synthese der Ringe komplexer Naturstoffe. Eine Einschränkung dieser Strategie ist jedoch die zwangsweise Bildung eines zweiten Ringes, der mit dem aromatischen Ring verknüpft ist. Um auf allgemeinere Weise zu substituierten Arenen zu gelangen, ist eine grundlegend neue Strategie notwendig – eine, die vollständig ohne Brückeneinheit auskommt [Gl. (4) in Schema 2].

In den letzten Jahren gab es immer wieder vielversprechende Ansätze für die Synthese substituierter Arene durch Übergangsmetall-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition. Erst kürzlich wurde über eine selektive „Trimerisierung“ dreier unterschiedlicher Alkinenkomponenten berichtet, wobei stöchiometrische Mengen an Übergangsmetallkomplexen, zum Teil auf Basis von Zirkonium^[3] oder Titan,^[4,5] verwendet wurden. Dieser stöchiometrische Ansatz umgeht den möglichen Fallstrick, dass mehrere unterschiedliche Metallacyklen gebildet werden, indem das dritte Alkin erst am Ende hinzugefügt wird, eine für ein katalytisches System allerdings unpraktikable Lösung.

In letzter Zeit konzentrierten sich Studien auf die Katalyse von intermolekularen [2+2+2]-Cycloadditionen. Yamamoto et al. gelang eine bemerkenswerte Eintopfsynthese, in

[*] B. R. Galan, Prof. Dr. T. Rovis
Department of Chemistry, Colorado State University
Fort Collins, CO 80523 (USA)
E-Mail: rovis@lamar.colostate.edu

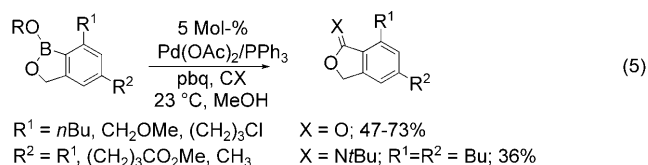
der aus drei unsymmetrischen Alkinkomponenten unter Katalyse von $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{cod} = \text{Cyclooctadien}$) mehrfach substituierte aromatische Verbindungen gebildet wurden. Grundlage ihrer Strategie war eine temporäre Borbrücke.^[6] Bei dieser innovativen, wenngleich teilweise intramolekularen Methode wird in situ durch Reaktion eines Alkynylboronats mit Propargylalkohol ein Diin erzeugt, das anschließend in Gegenwart von $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{cod})]$ einen Metallacyclus bildet. In diesen Ruthenacyclus inseriert regioselektiv ein terminales Alkin zum Arylboronat (Schema 3), das



Schema 3. Eine Ruthenium-katalysierte Cycloaddition mit einer temporären Borbrücke. DCE = 1,2-Dichlorethan.

zwar nicht isolierbar ist, aber durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung in zufrieden stellender Ausbeute zum Biphenylprodukt funktionalisiert werden kann. Dieses zweistufige Eintopfverfahren kann als äquivalent zu einer [2+2+2]-Dreikomponentencycloaddition (Schema 3) angesehen werden. Unter den Reaktionsbedingungen werden unterschiedliche terminale Alkine sehr gut toleriert. Auch Heterobiaryle sind zugänglich, wenn 2-Iodpyridin oder 2-Iodthiophen als Kupplungspartner fungieren. Yamamoto et al. entwickelten die Methode weiter und machten sie so noch nützlicher für die Synthese, denn das Arylboronat kann als vielseitiges Zwischenprodukt für andere organische Umsetzungen wirken. So fungiert es bei der Palladium-katalysierten Carbonylierung als Reaktionspartner und bildet in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$, *p*-Benzochinon und CO Phthalide in unterschiedlicher Ausbeute [Gl. (5) in Schema 4].^[6b] Auch Imidate können synthetisiert werden, wenn anstelle von Kohlenmonoxid ein Isocyanid eingesetzt wird. Wird ein aus Butynylboronat und Propargylalkohol abgeleitetes Arylboronat unter den Reaktionsbedingungen mit *tert*-Butylisocyanid versetzt, kann das Imidat in niedriger Ausbeute isoliert werden [Gl. (5) in Schema 4].

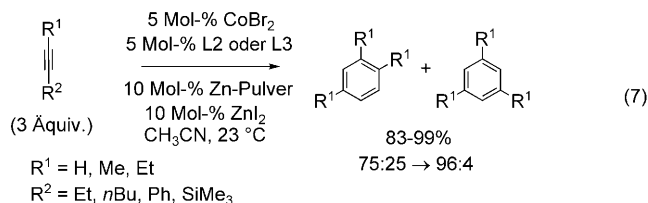
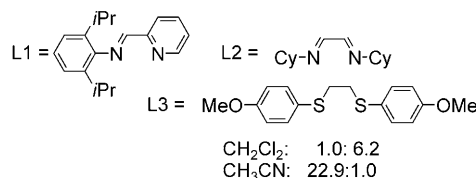
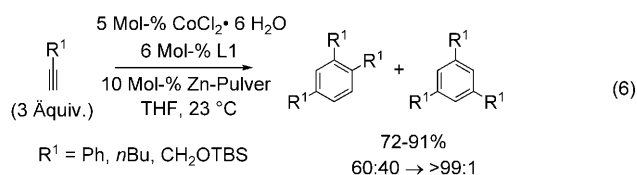
Die Strategie von Yamamoto et al. mit einer temporären Brücke ist ein Durchbruch, krankt aber wie ähnliche Verfahren^[7] daran, dass immer eine kovalente Verknüpfung



Schema 4. Palladium-katalysierte Carbonylierung des Arylboronats. pbq = *p*-Benzochinon.

vorhanden sein muss. Mit einigem Erfolg wurde versucht, diese Einschränkung zu überwinden, wobei dann oftmals das einfachere Problem einer regioselektiven Trimerisierung eines einzelnen Alkins gelöst werden muss, bevor zwei oder mehr Alkinpartner untersucht werden.

Bei Katalysatorsystemen von Okamoto et al.^[8] und Hilt et al.^[9] werden Cobaltsalze in Gegenwart leicht herstellbarer oder käuflicher Liganden zur effizienten Trimerisierung von Alkinen eingesetzt. So konnten Okamoto et al. zeigen, dass Iminomethylpyridinliganden zusammen mit einem $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$ -Katalysatorsystem die Trimerisierung von terminalen Alkinen zu 1,2,4-trisubstituierten Benzolringen in guter bis ausgezeichneter Ausbeute bewirken [Gl. (6) in Schema 5]. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Hilt et al. mit Dicyclohexylimin als Ligand und einem $\text{CoBr}_2/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ -Katalysatorsystem [Gl. (7) in Schema 5].^[9]

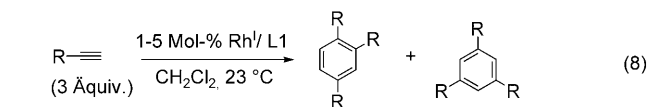


Schema 5. Cobalt-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, Cy = Cyclohexyl.

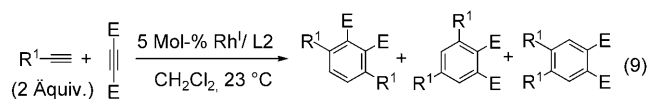
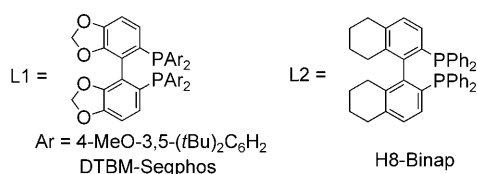
Interessanterweise wurde mit dem Liganden 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)thioethan (L3) ein erheblicher Lösungsmittelleffekt auf die Regioselektivität der Insertion der dritten Alkinkomponente beobachtet.^[9c] In CH_3CN wird bevorzugt 1,2,4-trisubstituiertes Benzol gebildet, während die Reaktion in CH_2Cl_2 selektiv zum 1,3,5-Isomer führt. Es wurde vermutet, dass das Koordinationsvermögen des Lösungsmittels die Regioselektivität der Reaktion beeinflusst. Zwar sind die hier vorgestellten intermolekularen Cobalt-katalysierten Reaktionen in der Durchführung einfach und äußerst effizient, allerdings bleibt die Substratpalette doch offensichtlich auf terminale aliphatische und aromatische Alkine begrenzt. Ein Ziel bleibt daher die Erweiterung der Substratspezifität bei gleichzeitiger Erhaltung der Selektivität.

2003 beschrieben Tanaka et al. eine hoch regioselektive intermolekulare [2+2+2]-Homotrimerisierung terminaler Alkine mit einem kationischen Rhodium(I)-Biaryldiphosphan-Katalysator.^[1d,10] Mit 5 Mol-% $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ und DTBM-Segphos als Liganden ergab die Cyclotrimerisierung

von 1-Dodecin oder Cyclohexenylacetylen in hoher Ausbeute überwiegend das 1,2,4-Isomer gegenüber dem 1,3,5-Isomer [Gl. (8) in Schema 6].^[10] Mit einem neutralen Rhodium(I)- oder einem kationischen Iridium(I)-Komplex wurde keine



R = Alkyl, Alkenyl, Ar, CO₂Et, Me₃Si
81–99%
83:17 → 100:0 (1,2,4:1,3,5)



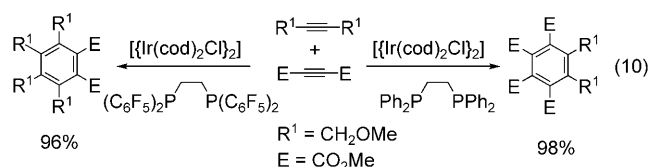
R¹ = Alkyl, Alkenyl, Ar, Me₃Si
E = CO₂R'
57–94%
86:10:4 → 99:1:0

Schema 6. Rhodium-katalysierte intermolekulare [2+2+2]-Cycloaddition.

nennenswerte Menge an Produkt erhalten. Tanakas Versuche einer vereinfachten intermolekularen Heterotrimerisierung zweier verschiedener Alkine setzten auf eine sehr starke elektronische Differenzierung der π -Komponenten zur Steuerung der Metallacyclusbildung. Das kationische Rhodium(I)/H8-Binap-System erwies sich als effizient für die chemo- und regioselektive Katalyse der Cycloaddition von terminalen Alkinen mit Acetylendicarboxylat zu 1,2,3,4-tetrasubstituierten Benzolen in ausgezeichneter Ausbeute [Gl. (9) in Schema 6]. Die Reaktion ist verträglich mit vielen Substituenten, darunter Halogene, Ether und Alkene. Patrick et al. setzten terminales Arylacetylen oder Trimethylsilylacetylen und als Katalysator einen Titankomplex mit einem *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren-Liganden ein und erhielten hauptsächlich das 1,2,4-Isomer in 95 % Ausbeute.^[11]

Bei den Cycloadditionen von Tanaka et al.^[10] führte ein kationischer Iridium(I)-Komplex nicht zum Erfolg, Takeuchi und Nakaya konnten jedoch zeigen, dass neutrale Iridium(I)-Systeme die Cyclisierung von Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) mit terminalen Alkinen erleichtern können.^[12] Dabei hatte der Ligand offenbar einen erheblichen Einfluss auf die Chemo- und regioselektivität: Wurde z. B. 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) als Ligand eingesetzt, wurden zwei Moleküle DMAD in das Produkt eingebaut [Gl. (10) in Schema 7]. Bei Verwendung des Perfluoraryl-derivats von dppe reagierte dagegen nur ein Molekül DMAD mit zwei Molekülen Acetylen.

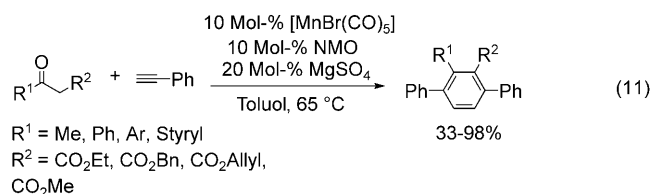
Mehrfach substituierte Benzole bilden sich in hohen Ausbeuten (bis 98 %), wenn eine Reihe von terminalen und internen Alkinen mit dem dppe-Liganden verwendet werden. Die Regio- und chemo-Selektivität nimmt ab, wenn terminale aliphatische



Schema 7. Ligandgesteuerte Produktbildung bei einer Iridium-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition.

Alkine mit dem Perfluoraryl-derivat verwendet werden. So ergibt z. B. 1-Hexin eine 64:36-Mischung von 1,2,4,5- und 1,2,3,5-tetrasubstituiertem Benzol in 95 % Ausbeute. Vermutlich beruht die Chemo- und regio-Selektivität auf den elektronischen Verhältnissen am Metallzentrum: Ein elektronenreiches Iridium(I)-Zentrum, das bei Koordination von dppe vorliegt, sollte besser ein elektronenarmes Alkin wie DMAD binden. Wird dagegen ein Elektronen ziehender Ligand wie Perfluoraryl-dppe eingesetzt, wird bevorzugt Acetylen und nicht DMAD eingebaut.

Die Strategie einer solchen elektronischen Differenzierung zwischen Alkinen versagt, wenn ähnliche Substituenten gewünscht sind. Für diesen Fall wurde vor kurzem ein komplementärer Ansatz vorgestellt, bei dem eine der π -Komponenten ein Alkinsurrogat ist. So wurden von Nakamura und Tsuji et al. sowie von Takai und Kuninobu et al.^[13,14] β -Ketoester mit terminalen Alkinen in einer Kupplung eingesetzt. Beide Arbeitsgruppen beschrieben eine Mangan-katalysierte dehydratisierende [2+2+2]-Kupplung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Arylacetylen. Die Enolform des β -Ketoesters spielt dabei die Rolle eines Alkins und geht eine Cycloaddition mit anschließender Wasserabspaltung zu einem *p*-Terphenylderivat ein. Mit 10 Mol-% [MnBr(CO)₅], 10 Mol-% *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO) und 20 Mol-% MgSO₄ gelang Tsuji et al. die Kupplung von 1,3-Dicarbonylverbindungen und Phenylacetylen [Gl. (11) in Schema 8].^[13]

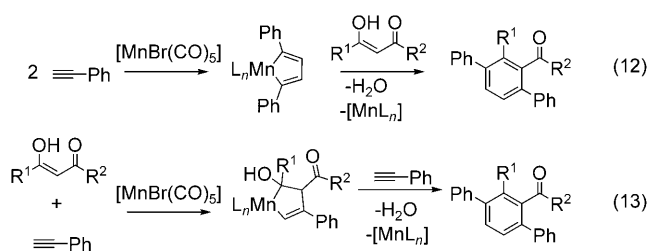


Schema 8. Mangan-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit terminalem Acetylen.

Die Mangan-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition wird stark von sterischen und elektronischen Eigenschaften der R¹-Gruppe der 1,3-Dicarbonylverbindung beeinflusst. So führen Substrate mit raumfüllenden Substituenten wie Cyclohexyl- oder *tert*-Butylgruppen nicht zu einem Produkt. Höchstwahrscheinlich ist das sterisch anspruchsvolle Enol nicht dazu in der Lage, an ein bereits dicht von Liganden umgebenes Metallzentrum zu koordinieren. Entsprechend ergaben auch Elektronen schiebende Gruppen an der R¹-Position wie *p*-Methoxyphenyl etwas geringere Produktaus-

beuten. Elektronenreiche reagieren schneller als elektronenarme Alkine, wahrscheinlich weil erstere leichter an das elektronenarme Manganzentrum koordinieren. Obwohl die Reaktion Funktionalisierungen am Acetylen toleriert, gaben interne Alkine und *o*-Methyl-substituiertes Phenylacetylen kein gewünschtes Produkt. Offensichtlich ist die Substratpalette dieser Reaktion auf aromatische terminale Alkine begrenzt.

Takai und Kuninobu et al. konnten auch zeigen, dass β -Ketoester und terminale Alkine leicht unter lösungsmittelfreien Reaktionsbedingungen – 80 °C und in Gegenwart eines 4-Å-Molekularsiebs – eine Cycloaddition eingehen.^[14] Nach Ansicht der Autoren läuft die Reaktion über eine von zwei möglichen metallacyclischen Zwischenstufen ab (Schema 9).



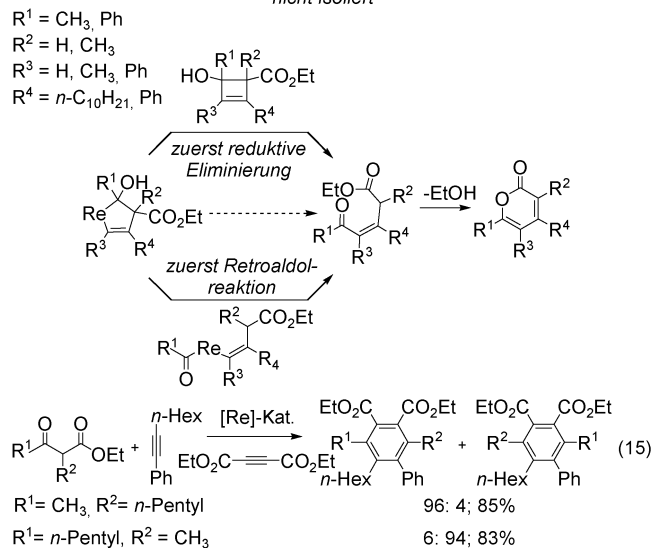
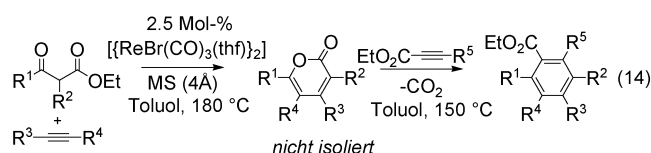
Schema 9. Mutmaßlicher Reaktionspfad bei der Mangan-katalysierten [2+2+2]-Cycloaddition von β -Ketoestern mit terminalem Acetylen.^[13]

Im ersten Fall [Gl. (12) in Schema 9] werden zwei Äquivalente Alkin in einer Cycloaddition zu einem Manganacyclopentadien umgesetzt, das anschließend mit der Enolform des β -Ketoesters reagiert. Nach reduktiver Eliminierung unter Wasserabspaltung wird das gewünschte Produkt erhalten. Alternativ könnte die Bildung des Manganacyclopentadiens auch durch eine oxidative Cyclisierung des β -Ketoesters mit einem Alkin erfolgen [Gl. (13) in Schema 9]. Dort hinein inseriert dann ein zweites Alkinäquivalent unter Bildung des Benzolprodukts.

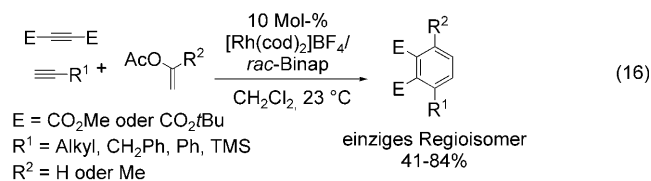
Interessanterweise wird ein Pyronaddukt und kein Benzol gebildet, wenn für die Reaktion einer 1,3-Dicarbonylverbindung mit Alkinen anstelle eines Mangankatalysators ein Rheniumkatalysator verwendet wird, wie kürzlich Kuninobu et al. berichteten [Gl. (14) in Schema 10].^[15] Bei der anschließenden Addition eines elektronenarmen Alkins läuft eine [4+2]/Retro-[4+2]-Sequenz unter Bildung eines Benzolrings ab (Schema 10). Insgesamt wird bei dieser zweistufigen Strategie das Äquivalent von drei verschiedenen Cycloadditionskomponenten eingeführt, wobei das Produkt selektiv gebildet wird. Eine Variation des Alkylsubstituenten am Ketoester eröffnet Zugänge zu den komplementären Substitutionsmustern [Gl. (15) in Schema 10].

Enolacetate sind gute Alkinsurrogate für die intermolekulare Rhodium-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition, wie Tanaka et al. zeigen konnten.^[16] In Gegenwart von 10 Mol-% eines $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4/\text{rac-Binap}$ -Katalysatorsystems entstand ein vierfach substituiertes Benzol als einziges Regioisomer [Gl. (16) in Schema 11]. Mit dieser Umsetzung gelang den Autoren die Kupplung dreier unterschiedlicher „Alkine“.

Gut toleriert werden terminale aliphatische, Aryl- und Silylalkine, die in unterschiedlicher Ausbeute zu jeweils ei-

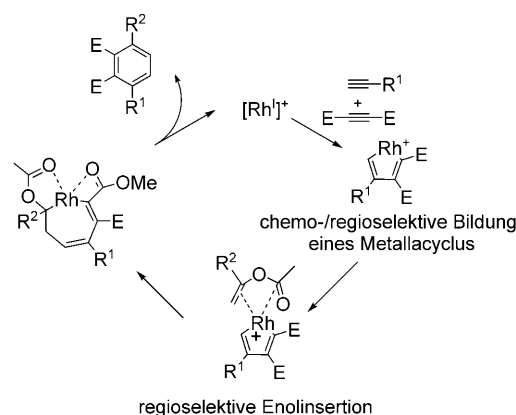


Schema 10. Rhenium-katalysierte Pyronsynthese: [4+2]-Cycloaddition/Retro-[4+2]-Cycloaddition.



Schema 11. Rhodium-katalysierte Cycloaddition mit Enolacetat als Alkinsurrogat.

nem Regioisomer führen. Es wird angenommen, dass die Regioelektivität der Enolinserition durch die Koordination der Enolcarbonyleinheit an das kationische Rhodium(I)-Zentrum gesteuert wird (Schema 12). Die Insertion der dritten Alkinkomponente ergibt einen kationischen Rhodacyclus, dessen Rhodiumzentrum durch die Carbonylgruppe des



Schema 12. Kationische Rhodium-katalysierte Cycloaddition mit Enolacetat.

Enolcarbonyls und auch des Dicarboxylatcarbonyls stabilisiert wird. Reduktive Eliminierung und Aromatisierung unter Abspaltung von Essigsäure zum gewünschten Produkt schließen den Katalysezyklus.

Alle hier präsentierten Arbeiten sind deutliche Fortschritte hin zu allgemeineren [2+2+2]-Cycloadditionen für die Synthese mehrfach substituierter Benzolderivate. Noch sind aber große Aufgaben zu bewältigen. Eine wirklich allgemeine, intermolekulare [2+2+2]-Cycloaddition wird es erst dann geben, wenn die Substratpalette auf noch unterschiedlichere Alkine und Alkinsurrogate ausgeweitet und auch das Regioselektivitätsproblem gelöst wird. Obwohl die Untersuchungen der vorgestellten Reaktionen und ihrer Substratpaletten noch nicht abgeschlossen sind, lässt sich bereits sagen, dass der intermolekulare Zugang zu mehrfach substituierten Benzolen sicher bald eine breitere Anwendung für die Synthese kleiner Moleküle finden wird.

Online veröffentlicht am 19. Februar 2009

-
- [1] Übersichten zur Synthese von Ringsystemen durch [2+2+2]-Cycloadditionen: a) S. Kotha, E. Brahmachary, K. Lahiri, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4741–4767; b) S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901–2915; c) P. R. Chopade, J. Louie, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2307–2327; d) K. Tanaka, *Synlett* **2007**, *10*, 1977–1993; e) T. Shibata, K. Tsuchikama, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1317–1323; f) Y. Yamamoto, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 503–519; g) B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085–1094; h) J. A. Varela, C. Saá, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3787–3801; i) G. D. Henry, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6043–6061; j) N. Agenet, O. Busine, F. Slowinski, V. Gandon, C. Aubert, M. Malacria, *Org. React.* **2007**, *68*, 1–302.
- [2] W. Reppe, W. J. Schweckendiek, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1948**, *560*, 104–116.
- [3] T. Takahashi, Z. Xi, A. Yamazaki, Y. Liu, K. Nakajima, M. Kitora, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1672–1680, zit. Lit.
- [4] a) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–556; b) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119.
- [5] a) D. Suzuki, H. Urabe, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7925–7926; Synthese substituierter Pyridine aus Nitrilen: b) D. Suzuki, Y. Nobe, Y. Watai, R. Tanaka, Y. Takayama, F. Sato, H. Urabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7474–7479; c) R. Tanaka, A. Yuza, Y. Watai, D. Suzuki, Y. Takayama, F. Sato, H. Urabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7774–7780.
- [6] a) Y. Yamamoto, J. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3712–3713; b) Y. Yamamoto, J. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9625–9631.
- [7] H.-T. Chang, M. Jeganmohan, C.-H. Cheng, *Chem. Commun.* **2005**, 4955–4957.
- [8] a) N. Saino, F. Amemiya, E. Tanabe, K. Kase, S. Okamoto, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1439–1442; b) A. Goswami, T. Ito, S. Okamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2368–2374; eine intramolekulare [2+2+2]-Cyclisierung mit Cobalt- oder Eisenkatalysatoren und N-heterocyclischen Carbenen als Liganden: c) N. Saino, D. Kogure, S. Okamoto, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3065–3067; Cobalt-katalysierte Cycloadditionen von terminalen Alkinen in ionischen Flüssigkeiten: d) M. Lombardo, F. Pasi, C. Trombini, K. Seddon, W. Pitner, *Green Chem.* **2007**, *9*, 321–322.
- [9] a) G. Hilt, T. Volger, W. Hess, F. Galbiati, *Chem. Commun.* **2005**, 1474–1475; b) G. Hilt, W. Hess, T. Volger, C. Hengst, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5170–5181; c) G. Hilt, C. Hengst, W. Hess, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2293–2297.
- [10] a) K. Tanaka, K. Shirasaka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4697–4699; b) K. Tanaka, K. Toyoda, A. Wada, K. Shirasaka, M. Hirano, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1145–1156.
- [11] O. V. Ozerov, F. T. Ladipo, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7941–7942.
- [12] R. Takeuchi, Y. Nakaya, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3659–3662.
- [13] H. Tsuji, K. Yamagata, T. Fujimoto, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7792–7793.
- [14] Y. Kuninobu, M. Nishi, S. Yudha, K. Takai, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3009–3011.
- [15] Y. Kuninobu, H. Takata, A. Kawata, K. Takai, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3133–3135.
- [16] H. Hara, M. Hirano, K. Tanaka, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2537–2540.
-